

(11) Japanese Patent Application Laid-Open No.49-41577

(43) Publication Date: April 18, 1974

(21) Application Number: Japanese Patent Application No.47-85848

(22) Filing Date: August 29, 1972

2. Inventor: Kazuyoshi Imamura

3. Applicant: Asahi Kasei Corporation.

What is claimed is:

A microbiology-oriented polyamide-based adsorption filter material obtained by subjecting one or more polyamide-based polymeric material and one or more thermoplastic polymers other than polyamides to an incompatible mixing, subjecting said incompatible mixture to an extension molding so that at least one of said polymeric materials becomes a fine fiber, followed by an elution treatment using a solvent capable of dissolving or decomposing the polymeric materials other than polyamides.



特許

願(2)

昭和47年8月29日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

ビセイブツヨウ
微生物用ポリアミド系吸着材

2. 発明者

ノベオカシツネトミチヨウ
宮崎県延岡市恒富町1丁目7の5イマ ムラ カズ ヨシ
今 村 和 義

3. 特許出願人

530-00

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1
(003)旭化成工業株式会社
取締役社長 宮崎 輝

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通



特 上記に関する書類は等式での提出願は下記にお願い致します。

〒100 東京都千代田区有楽町1-12
旭化成工業株式会社 特許部

47 085848

明 細 書

1. 発明の名称

微生物用ポリアミド系吸着材

2. 特許請求の範囲

1種類以上のポリアミド系高分子物質と1種類以上のポリアミド以外の熱可塑性高分子を非相溶混合し、該高分子物質の少なくとも1種が微細繊維状になる様に上記非相溶混合物を延伸成形し、しかるのち、ポリアミド以外的高分子物質を溶解または分解する溶剤を用いて溶出処理することを特徴とする微生物用ポリアミド系吸着材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド系高分子物質からなる微生物用吸着材に関するものであり、詳しくは、ポリアミド系高分子とポリアミド以外的高分子の非相溶混合物を成形し、しかる後ポリアミド以外的高分子を溶出処理して得られる微生物に対し秀れた吸着効果を示す吸着材に関するものである。

微生物の範ちゆうに属するものは細菌類、酵母類、藻類等があり、それらの微生物は、食品工業、

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-41577

④公開日 昭49.(1974) 4.18

②特願昭 47-85848

②出願日 昭47.(1972) 8.29

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6807 49

6415 4A

6415 4A

36B08

130F2

72 C340.1

医薬品工業、公衆衛生関連事業等の中で生体触媒として主要な地位を占めており、微生物の分離或は戸過技術は極めて重要なものである。

従来、細菌類の分離方法としては珪藻土或は陶土等の焼結体いわゆる素焼を用いた戸過方法が一般的である。素焼を戸材とする分離方法は細菌類の分離において極めて効果的な方法であり、特に学術的に広く利用されている。しかしながら素焼は破損しやすいこと、重量があること等のために取扱の上問題がある。

又、比較的体積の大きい酵母、藻類の分離方法としては、遠心分離方法或は高メッシュの戸布を用いた戸過方法等が種々提案されているが、やはり、酵母の体積が小さい事や見掛け比重が小さい事等のために分離速度の低い事、目詰りの起りやすい事等の欠点がある。

本発明者等は、先に新規な吸着材を提供する技術として、特願47-36422号を提案したが、引続き該吸着材について微生物が蛋白質を主成分とする生物体であり、一方、ポリアミド系

高分子が比較的蛋白質に近い構造即ちアミド結合から形成されているという認識のもとに、叙上の如き従来の吸着材の欠点を解消すべく研究の結果、ポリアミド系高分子とポリアミド以外の熱可塑性高分子の非相溶性混合物を成形した後、ポリアミド以外的高分子を溶出または分解して得られるポリアミドの微細繊維状の成形物が、各種微生物に対し極めて高い分離効果を発揮することを見出し本発明に到達した。

本発明の目的は、有機系高分子を素材とする新規な微生物用吸着材を提供することにある、又微生物に対し極めて高い吸着能を有し、且つ、その分離速度が高い吸着材を提供することにある。

本発明でいうポリアミド系高分子物質とは主鎖がアミド結合からなる高重合体のことであり、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12及びこれらの共重合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸或はテレフタル酸とからなるポリアミドと上記ポリアミドとの2元もしくは3元共重

のポリエステル系高分子が特に好ましい。

本発明者等は上記の様な組合せの高分子の混合分散形態について研究の結果、第1図に模式的に示した如く混合分散を形成している海成分または島成分の少なくとも一方が、好ましくはポリアミド成分が第2図に示した如く微細繊維状になる様に分散成形することによつて、その後の処理を経て得られる成形物（吸着材）の吸着効果が著しく高められることを見出した。第2図の如き分散状態は、素材ポリマーの混合組成比及び成形時の延伸比等の選択によつて達成されうるものである。

混合組成比は混合分散状態の重要な原因であるばかりでなく、その後の処理、即ち、ポリアミド以外の高分子の除去にとつても重要な要因となるものである。混合組成比としては、ポリアミド成分の占める比率が全混合素材に対して10～90%（重量比、以下同様）、好ましくは30～70%が適当である。10%以下或は90%以上の場合には混合分散を起しやすく、又、ポリアミド成分が10%以下になると、除去成分の除去条

合体、並びに側鎖に置換基を有する変性ポリアミド、例えば共重合成分としてN-N'ジメチルエチレンジアミンのようなN-N'アルキル化アルキレンジアミンを用いて第3級アミノ基を構造内に含むようにしたポリアミド、或は5-スルホイソフタル酸等のスルホン酸基を含むジアミン、もしくはジカルボン酸基よりなるスルホン酸基を構造内に含むようにした共重合ポリアミドのことであり、原料ポリアミドは1種類でも又、2種類以上を同時に溶融混合組成としてもよい。

本発明において、ポリアミドと混合可能な熱可塑性高分子はポリアミドと非相溶性であること、混合して加熱成形し、延伸した時少なくとも一方が、好ましくはポリアミドが微細繊維状に混合することが必要である。この様な条件を満たす熱可塑性高分子には、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系高分子及びポリステレン系高分子等があるが、後述する溶剤処理の容易性からみて、ポリエチレンテレフタレート等

件が極めて苛酷であり、多量の溶剤或は分解剤を必要とするばかりでなく、処理時間も長くなり、目的生成物（ポリアミド微細繊維状物）への副反応も誘起される。又、このような条件下ではポリアミドが島成分として海成分中に点存するため得られるものは微粉末状であり、本発明の目的を充分には達しえない。一方ポリアミド成分が90%以上になると、ポリアミド中に包含された除去成分の溶出がほとんど不可能であり、目的とする成形物（本発明品）を得ることができない。

更に、混練物中の海成分或は島成分を微細繊維状に分子配向させるためには混合物を成形時或は成形後一定方向に延伸することが必要である。その延伸比は1.5以上好ましくは2.0以上が適当である。1.5以下の延伸では海成分或は島成分の高分子物質は何ら繊維状を形成することがない。本発明者らの延伸比1.5以下の実験結果では溶剤処理後に得られたものは繊維状ではなく、微粒子或は微粉末であつて分離が困難であるばかりでなく、製品とした後の取扱いが難しく、又、本発明吸着

戸材の特徴である戸過スピード等の処理効率が著しく低下したものととなる。

本発明でいう溶剤或は分解剤は上述した混練物中からポリアミド以外の高分子を除去するために必要欠くべからざるものであるが、ポリアミドを分解或は損傷するようなものであつてはならない。この様な条件を満たす溶剤或は分解剤は当然ポリアミドと組合わせられる熱可塑性高分子に依存するものである。例えば、ポリエチレンテレフタレートを除くには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム水溶液等が適当である。メタクレゾール、オルトクロロフェノール等はポリアミド及びポリエチレンテレフタレート両者の良溶媒であるから適当ではなく、又、エチレングリコールはポリアミドを損傷するから適当ではない。

以上のように、混練物を溶剤或は分解剤で処理して得られる本発明吸着材は例えば第3図に示す様に糸径が5 μ 以下の微細繊維からなり、且つ、繊維同志が形成する空隙が10 μ 以下となるように複雑に交絡した集合体である。ポリアミドを

合体であるからその見掛け比重が小さく、又衝撃による破損が皆無である等、取扱いやすさの点からも有利な吸着戸材である。

次に実施例をあげて、本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

ナイロン6 (25℃, 98%硫酸溶液中の相対粘度3.20, 以下N-6という) とポリエチレンテレフタレート (35℃, 0-クロロフェノール中の極限粘度0.73, 以下PETという) を第1表の如き組成比で40mm ϕ スクリーン押出機に供給し300℃で溶融混練した後、孔径3mm, 孔数1個の口金からロープ状に押出した。該ロープを冷却水で冷却し、延伸比3.0で10m/minの速度で引取り、カンターにかけて2.5 \times 2 \times 2mmのチップとした。得られた混練チップを98℃の10%水酸化ナトリウム水溶液10倍量中に浸漬し、混練物中のPET成分をほぼ完全に分解除去した。分解に要した時間と得られたN-6の形状を第1表に示す。

この様な微細繊維状物に加工してはじめて微生物の分離が可能となるのであり、又、この様な微細繊維状物は上記の様な方法によつて成形可能となるのである。特にこの微細繊維状物を0.1mm以上の厚さに積層することによりその分離効果は著しく増加する。

本発明によつて得られた微細繊維状物は大腸菌或はスーダモナス属等の細菌類を始めイースト菌、乳酸菌等の酵母及びクロレラ等の単細胞藻類に対する吸着戸材として極めて有効に利用できるものである。その使用にあつては目詰り、圧損失等のトラブルの発生が小さく、従つて分離速度が高く、工業的にも有利に利用可能なものである。

又、本発明によつて得られた吸着戸材は、熱可塑性のポリアミドからなるために、吸着戸材の用途、目的及び設置に応じて戸材の状態を容易に成形できるという利点を持つてゐる。例えば、微細繊維状物を圧縮成形するとプレート状に、又、顆粒器を通すことにより粒状に成形できる。

本発明品は微小な空隙を有する微細繊維状の集

第1表

N-6	PET	処理時間	N-6の形状
90	10	24時間	チップ形状
70	30	16	表面微細繊維状
50	50	7	微細繊維状
30	70	9	微粉末なし
10	90	13	完全微粉末

混練物中に占めるN-6の成分が90%以上、即ちPET成分が10%以下ではPET成分がN-6中にほとんど完全に包含されているため、長時間の水酸化ナトリウム処理でもチップ形状は破壊されなかつた。

逆に、N-6成分が10%以下ではN-6が、PET中に島成分として点在する形になり、得られたものは微粉末状のものであつた。本発明の目的物は $N-6 / (N-6 + PET) = 30 \sim 70\%$ で好都合に得られることが判明した。N-6 / PET = 50 / 50重量比の混練物を水酸化ナトリウム処理して得られた微細繊維状物の1000

倍の電子顕微鏡写真を第3図に示す。図から明らかなように本発明品は糸径5 μ 以下で且つ繊維の形成する空隙が1.0 $\times 10^{-4}$ cm以下の交絡体であり、微生物の吸着材として有効に利用できるものであった。

実施例2

ナイロン6/ナイロン66/ナイロン612-25/40/35(重量比)からなる三元重合ポリアミド(25℃, 98%硫酸溶液中の相対粘度2.52, 融点160℃)とポリスチレンチップ(30℃, ベンゼン溶液中の極限粘度0.0805)の50/50重量比からなる混合チップを実施例1と同様に, 200℃で溶融混合し, 混練チップを得た。該混練チップを20倍量のベンゼン中に浸漬し, 混練チップ中のポリスチレン成分を環流抽出すると共重合ポリアミドの微細繊維状物を得ることができた。該微細繊維状物は第3図の写真と同様に糸径5 μ 以下の繊維が複雑に交絡した集合体であつた。

実施例3

実施例1で得られた吸着材, ナイロン不織布及

る。

実施例4

実施例3と同様に, 乳酸菌濃度4,200コ/ccの乳酸菌水溶液を用い乳酸菌に対する分離性を検討した。結果を第3表に示す。

第3表

	菌数
原液	4,200 コ/cc
本発明	3
不織布	4,000
織物	4,150

不織布及び織物は乳酸菌に対する分離効果は零であるのに比較し, 本発明品は乳酸菌に対しても秀れた分離効果を有することがわかつた。

実施例5

実施例2で得られた共重合ポリアミドの微細繊維状物2gを油圧成型機で200 kg/cm^2 の圧をかけ, 厚さ0.5mm, 半径5cmのプレートを得た。該プレートを半径5cmの陶土製漏斗(ヌツツエ)上に設置した。常法にてクロレラを培養し, 該クロ

レ704/24 μ のナイロン6糸からなる織物について第4図の様な装置を用いて, 吸着材としての有用性を検討した。実験は半径25mmの1号ガラスフィルター1に材5g2をつめ, 吸引びんに接続し, アスピレーターで200mmHgに減圧し, 吸引し通した。被吸液としては純粋培養による大腸菌6,800コ/cc濃度の乳酸菌水溶液を用い, 通過後の液中の大腸菌を寒天培養し, 液中の菌数を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

	菌数
原液	6,800 コ/cc
本発明品	0
不織布	6,300
織物	6,700

表から明らかな如く不織布及び織物では大腸菌がほとんど吸着し通されないのでに対し, 同じナイロン6素材であるにもかかわらず本発明の微細繊維状物は完全に大腸菌を通過分離することができ

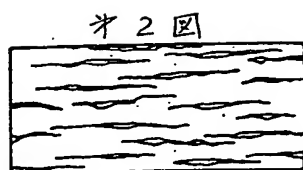
レラ培養液をヌツツエに流し込み, 700mmHgの減圧下で通過すると3 μ /minの処理速度でクロレラ培養液が処理され, 本発明のプレート上には効率的にクロレラが分離できた。

4. 図面の簡単な説明

第1図, 第2図は2種の高分子物質の非相溶混合状態を模式的に表わした図であり, 第3図は, N-6とPETの混練物を水酸化ナトリウムで処理して得られた本発明品の電子顕微鏡写真図である。第4図は本発明によつて得られたポリアミド吸着材の材効果測定する装置を図示したものである。

1...ガラスフィルター, 2...材, 3...吸引びん, 4...アスピレーター。

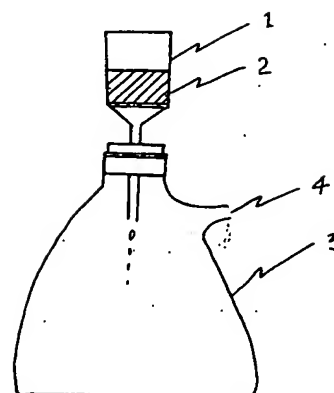
特許出願人 旭化成工業株式会社



才 3 図



才 4 図



5 前記以外の発明者

ノベオカシナカガワラチヨウ
宮崎県延岡市中川原町 2丁目 4700

フク マ ノガル
福 間 昇

ノベオカシナカガワラチヨウ
宮崎県延岡市中川原町 2丁目 4700

クス ノセ テツ ヒロ
楠 瀬 哲 弘

ノベオカシキタコウジ
宮崎県延岡市北小路 3733

イシ カワ タツ オ夫
石 川 雄 夫

ノベオカシアダゴチヨウ
宮崎県延岡市愛宕町 3の2167

アキ モト ノリ オ男
秋 元 則 男